

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=FR 2 77 2 77 7

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 926 170 A1

102a

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.06.1999 Bulletin 1999/26

(51) Int Cl.⁶: C08F 222/10, C08F 230/08,
C09D 4/00

(21) Numéro de dépôt: 98402763.1

(22) Date de dépôt: 06.11.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• Jacquinet, Eric
60350 Trosly Breuil (FR)
• Eranian, Armand
92400 Courbevoie (FR)

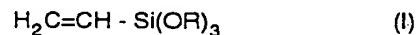
(30) Priorité: 23.12.1997 FR 9716321

(74) Mandataire: Rinuy, Santarelli
14, avenue de la Grande Armée,
B.P. 237
75822 Paris Cédex 17 (FR)

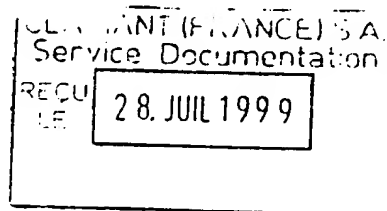
(71) Demandeur: Clariant (France) S.A.
92800 Puteaux (FR)

(54) Compositions silico-acryliques, procédé de préparation et application pour l'obtention de revêtements durcissables thermiquement ou par rayonnement

(57) Compositions silico-acryliques, fluides, transparentes et incolores comme l'eau, stables dans le temps, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau (inférieure à 1,5 %) et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique multifonctionnel, dans lesquelles la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, le silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, dans lesquelles le monomère acrylique multifonctionnel est le diacrylate de tripropylène glycol désigné TPGDA la quantité de vinylsilane de formule I est comprise entre 0,01 millimole et 0,1 millimole par m² de silice utilisée et qui sont transparentes et incolores comme l'eau et stables dans le temps et procédé de préparation.



EP 0 926 170 A1

Description

[0001] La présente invention concerne des compositions silico-acryliques, fluides, transparentes et incolores comme l'eau, stables dans le temps, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, leur procédé de préparation et leur application pour l'obtention de revêtements résistants à l'abrasion et aux rayures.

[0002] Les polymères organiques synthétiques et plus particulièrement les polymères organiques transparents à la lumière solaire tels que certaines résines (méth) acryliques ou téréphtaliques sont limités dans leur développement par leur faible résistance à l'abrasion et leur tendance à se rayer. Afin d'obvier à ces inconvénients, il est souvent proposé de les protéger par un revêtement anti-rayure et anti-abrasion obtenu par photopolymérisation, en présence d'un photo-armeur, d'un film d'une composition, aqueuse ou non aqueuse, contenant des particules de silice, un ou plusieurs monomères acryliques polymérisables, et éventuellement, un ou plusieurs silanes. Parmi ces dernières compositions, on peut citer entre autres, celles décrites dans les brevets US-A-4.348.462, 4.455.205, 4.478.876, 4.486.504, 4.491.508, 4.822.828, 5.260.350, 5.374.483, 5.232.964 et EP-A-317.858.

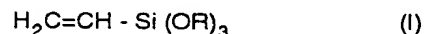
[0003] Selon EP-A-317.858, on prépare des compositions en milieu solvant contenant un condensat partiel de silice colloïdale avec un silane dont au moins 60 % est du type vinylsilane, un monomère de type multi (meth)acrylate, de préférence soluble dans l'eau, et un alcool inférieur, de préférence l'isopropanol. C'est ce mélange en milieu solvant qui est appliqué sur des films synthétiques pour obtenir des revêtements résistants à l'abrasion. Ces compositions contiennent des quantités relativement importantes de solvant qu'il faut évaporer à l'utilisation.

[0004] Selon US-A-5.232.964, on prépare une composition qui forme un revêtement transparent, teintable et résistant à l'abrasion après durcissement aux radiations, comprenant au moins un monomère acrylate multifonctionnel, un silane, de la silice colloïdale dispersée dans un solvant, et un sel d'ammonium quaternaire qui apporte la teintabilité.

[0005] Quoique les compositions décrites dans ces documents permettent d'obtenir des revêtements présentant tant sur le plan de la protection contre l'abrasion et les rayures, que sur le plan de l'adhérence, de bonnes performances, on recherche encore actuellement des compositions présentant des qualités encore améliorées notamment en ce qui concerne les coûts, la fluidité et la stabilité. Or, la demanderesse a découvert des compositions fluides, transparentes et incolores comme l'eau, stables dans le temps, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à forte concentration en silice, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, donnant après polymérisa-

tion un revêtement dur, adhésif et présentant une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures.

[0006] La présente invention concerne donc des compositions silico-acryliques fluides, transparentes et incolores comme l'eau, stables dans le temps, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, que le silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, que le monomère acrylique multifonctionnel est le diacrylate de tripropylène glycol désigné TPGDA et par le fait qu'elles sont transparentes et incolores comme l'eau et stables dans le temps.

[0007] Dans le système de la présente invention le terme polymérisable sous rayonnement indique que le revêtement peut être durci sous rayonnement ultra-violet en présence d'un photo-amorceur ou sous faisceaux d'électrons sans nécessité de photo-amorceur, et le terme polymérisable thermiquement indique que le revêtement peut être durci par traitement thermique en présence d'un catalyseur radicalaire.

[0008] L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions telles que définies ci-dessus, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.

[0009] Parmi ces dernières compositions, l'invention a notamment pour objet les compositions caractérisées en ce qu'elles contiennent préférentiellement de 25 à 35 % en poids de silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, et présentant un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, préférentiellement entre 10 et 50 nm.

[0010] Parmi les compositions ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles caractérisées par le fait qu'elles contiennent, par m² de silice, de 0,01 millimole à 0,1 millimole de vinylsilane de formule (I).

[0011] Les compositions selon l'invention sont stables dans le temps. En effet, on constate que, dans des conditions optimales de stockage appropriées, c'est à dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, 6 mois après la préparation du produit, on a toujours une solution claire, transparente et incolore.

[0012] On ne constate pas de sédimentation de la silice, ni de formation de gels à partir de la silice ou des silanes. On ne constate pas l'apparition de phénomène de voile ou trouble.

[0013] Les compositions selon l'invention sont également fluides. Leur viscosité Brookfield, déterminée à

20°C avec un appareil Brookfield RVT à 780tr/mn est inférieure à 200 mPa.s. Elles sont également quasiment exemptes d'eau et de solvants volatils. Elles contiennent pondéralement moins de 1,5 % et de préférence au plus 1,2 % d'eau.

[0014] Les compositions selon l'invention sont miscibles avec les solvants organiques eux-mêmes miscibles avec le TPGDA. Elles peuvent évidemment être diluées avec du TPGDA, de manière à diminuer, si désiré, leur concentration en silice.

[0015] Selon l'invention, les compositions telles que définies ci-dessus peuvent être préparées par un procédé caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité de TPGDA désirée et de l'alcool isopropylique, désigné IPA, de façon à ce que la quantité de vinylsilane de formule (I) soit comprise entre 0,01 millimole et 0,1 millimole par m² de silice utilisée, puis en ce que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C, jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils, pour obtenir une composition selon l'invention.

[0016] La présente demande a encore pour objet des compositions ci-dessus, caractérisées en ce qu'elles peuvent être obtenues en mélangeant à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide dans lequel la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, ledit sol contenant la quantité de diacrylate de tripropylène glycol désirée et de l'alcool isopropylique, puis en soumettant ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils.

[0017] Les particules de silice, après élimination de l'eau et des solvants volatils, perdent leur caractère hydrophile et peuvent être dispersées dans du TPGDA. La stabilité des compositions selon l'invention est surprenante et elle est particulièrement avantageuse pour leur utilisation.

[0018] En effet, il est très intéressant industriellement de pouvoir obtenir des compositions exemptes de solvant et qui restent stables dans le temps. Ce but a été atteint en réglant la quantité de vinylsilane de formule I en fonction de la quantité de silice utilisée, et plus particulièrement de la superficie des particules de silice colloïdale utilisée.

[0019] Des essais ont été effectués par la demanderesse vers d'autres monomères acrylates multifonctionnels mais les compositions obtenues n'étaient pas stables dans le temps, car présentant d'abord un phénomène de trouble puis de gélification au bout de quelques semaines.

[0020] Selon l'invention, le sol aqueux de silice acide est préparé extemporanément par traitement selon les

techniques connues avec une résine échangeuse d'ions sous forme acide, d'un sol aqueux de silice commerciale basique, présentant un pH de 8 à 10.

[0021] Ces sols aqueux de silice sont disponibles dans le commerce, ils sont notamment commercialisés par la demanderesse sous le nom de KLEBOSOL®.

[0022] Les sols aqueux de silice utilisés dans l'invention contiennent jusqu'à 60 % en poids de silice, sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes de pH compris entre 1 et 3 et de préférence de 2 environ. Il est connu que la plupart des sols de silice sont formés de particules sphériques individualisées de silice amorphe, non poreuse, l'intérieur des particules de silice consiste en de la silice anhydre de masse volumique 2,2 g/cm³ (The Chemistry of Silica. R.K. Iler - Wiley Interscience 1979 p 7).

[0023] Dans l'hypothèse où les particules consistent en de la silice amorphe de masse volumique 2,2 g/cm³ on sait qu'il existe une relation simple entre le diamètre (d) exprimé en nanomètres et la surface spécifique (S) exprimée en m² par gramme. Cette relation est :

$$S = \frac{2720}{d}$$

(The Chemistry of Silica. R.K. Iler - Wiley Interscience 1979 p.465)

[0024] Selon l'invention, les vinylsilanes de formule (I), et le TPGDA sont des produits commerciaux.

[0025] Le TPGDA est notamment commercialisé par la Société CRAY VALLEY sous la marque SARTOMER® 306, par la Société UCB/RADCURE sous le nom TPGDA ou par la Société AKROS sous la marque AC-TILANE® 424.

[0026] Le vinyltriméthoxysilane et le vinyltriéthoxysilane sont commercialisés par la Société HÜLS respectivement sous la marque commerciale Dynasilan VTMO et Dynasilan VTEU et par la Société WITCO respectivement sous la marque commerciale SILQUEST A-171 et SILQUEST A-151.

[0027] Les compositions selon l'invention présentent d'intéressantes propriétés en raison notamment de leur concentration élevée en silice, de leur fluidité, de leur transparence et absence de couleur comme l'eau et de leur stabilité dans le temps. Elles peuvent être aisément déposées sur différents types de support précédemment décrits, et durcies par mécanisme radicalaire thermiquement ou par rayonnement (UV ou faisceau d'électrons) conduisant à la formation d'un film mince ayant une bonne adhésion au support et une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures, ce qui les rend particulièrement utiles pour l'élaboration de revêtements protecteurs transparents et incolores.

[0028] La limpidité des compositions résulte vraisemblablement en premier lieu de la très faible différence d'indice de réfraction n entre l'indice de réfraction de la silice (n = 1,46) et celui du TPGDA (n = 1,45)

[0029] Les compositions selon l'invention possédant des particules de silice de diamètre compris entre 10 et 50 nm, sont donc particulièrement intéressantes pour obtenir des vernis anti-rayures sur les plastiques transparents tels que les verres d'optique ou les matériaux plastiques transparents utilisables dans le bâtiment et sur d'autres substrats (matières plastiques non transparentes, verre, bois, métal).

[0030] Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans ces exemples, les dosages d'eau ont été effectués par la méthode de Karl Fischer et les taux de silice ont été déterminés par calcination à 1000°C d'un échantillon de poids connu.

EXEMPLE 1

[0031] On mélange sous agitation, à la température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement 70 % d'eau, soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice, soit 249,9 g de silice, sous forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen de 25 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un pH = 2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 717 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol soit 1,47 mole de TPGDA
- 109 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0273 millimole de silane par m² de silice.

[0032] Le mélange réactionnel ainsi obtenu est soumis ensuite à une distillation sous une pression réduite d'environ 115 mbars en maintenant la température du bain extérieur à environ 42°C. Après environ 3 heures de distillation, on porte progressivement la température du bain extérieur à 46 ± 1°C et la pression à 20 mbars et l'on poursuit la distillation pendant 30 minutes, puis on casse la pression réduite et on refroidit le milieu réactionnel à la température ambiante.

[0033] On obtient ainsi une solution claire, limpide transparente, incolore comme l'eau et stable dans le temps, contenant pondéralement 37 % de silice et 0,84 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 100 mPa.s., déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

[0034] On constate que dans des conditions de stockage appropriées, c'est à dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de 6 mois après la préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, transparente, incolore comme l'eau et stable, c'est à dire que l'on ne constate pas de phénomène de voile ou de trouble (haze en anglais), on a toujours une solution homogène, même après six mois de stockage dans des conditions énoncées précédemment.

EXEMPLE 2

[0035] On mélange sous agitation, à la température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement, 70 % d'eau, soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice sous forme de particules individualisées, soit 249,9 g de silice, d'un diamètre moyen de 25 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un pH = 2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 717 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol, soit 1,47 mole de TPGDA
- 218 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0546 millimole de silane par m² de silice.

[0036] Le mélange réactionnel ainsi obtenu est traité comme dans l'exemple 1.

[0037] On obtient ainsi une solution claire, limpide, transparente, incolore comme l'eau et stable dans le temps, contenant pondéralement 43 % de silice et 0,43 % d'eau, et présentant une viscosité Brookfield de 90 mPa.s. déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

[0038] On constate comme dans l'exemple 1, que l'on obtient toujours une solution claire, limpide, transparente, incolore comme l'eau et stable dans le temps, même après six mois de stockage dans des conditions appropriées à l'abri de la chaleur et de la lumière.

EXEMPLE 3

[0039] On mélange sous agitation, à température ambiante :

- 833 g d'un sol de silice acide, fraîchement préparé, contenant pondéralement, 70 % d'eau, soit 583,1 g d'eau et 30 % de silice sous forme de particules individualisées, soit 249,9 g de silice, d'un diamètre moyen de 12 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxane et présentant un pH = 2,
- 4182 g d'alcool isopropylique, soit 717 % en poids par rapport à l'eau du sol de silice aqueux,
- 442 g de diacrylate de tripropylène glycol, soit 1,47 mole de TPGDA
- 218 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,0262 millimole de silane par m² de silice.

[0040] Le mélange réactionnel ainsi obtenu est traité comme dans l'exemple 1.

[0041] On obtient ainsi une solution claire, limpide, transparente, incolore comme l'eau et stable dans le temps, contenant pondéralement 38 % de silice et 1,2 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 90 mPa.s. déterminée à 20°C, à la vitesse de 780 tr/mn.

[0042] On constate comme dans l'exemple 1, que l'on obtient toujours une solution claire, limpide, transparen-

te, incolore et stable dans le temps, même après six mois de stockage dans des conditions appropriées à l'abri de la chaleur et de la lumière.

EXEMPLE 4

[0043] Exemple d'utilisation de formulations selon l'invention pour la réalisation de revêtements transparents et incolores comme l'eau résistants à l'abrasion et à la rayure.

a) On prépare tout d'abord la formulation suivante par mélange à température ambiante de 20°C

- 30 parties en poids d'organosol de silice de l'exemple 1
- 70 parties en poids d'un oligomère polyéther acrylate modifié amine, par exemple l'oligomère CN 551 de Cray Valley.
- 3 parties en poids d'un mélange 1/1 en poids de 1-hydroxy-cyclohexylphénylcétone et de benzophénone, par exemple l'Irgacure 500 de Ciba Geigy.

b) On dépose le mélange ainsi obtenu sur un support de verre à raison d'environ 50 g/m². Le support de verre ainsi revêtu est placé sur un convoyeur qui se déplace à une vitesse de 25 mètres par minute, le revêtement étant irradié par un rayonnement ultra-violet provenant d'une lampe Fusion-Systems d'une puissance de 120 W/cm.

c) La résistance à l'abrasion du revêtement ainsi durci a été évaluée par le test d'abrasion Taber avec deux meules abrasives CS 17 et un poids appliqué sur chacune d'elles de 1000 g. Après 1000 cycles on obtient ainsi une perte de poids de 7 mg.

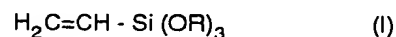
Avec la même formulation sans organosol de silice de l'exemple 1, dans les mêmes conditions opératoires, on obtient une perte de poids de 30 mg. On constate donc une très nette amélioration de la résistance à l'abrasion.

d) Avec le test qualitatif à la paille de fer, on observe une très bonne amélioration de la résistance à la rayure du revêtement contenant l'organosol de l'exemple 1 par rapport au revêtement sans organosol.

Revendications

1. Compositions silico-acryliques, fluides, transparentes et incolores comme l'eau, stables dans le temps, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau (inférieure à 1,5 %) et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules

individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, que le silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, par le fait que le monomère acrylique multifonctionnel est le diacrylate de tripropylène glycol désigné TPGDA, par le fait que la quantité de vinylsilane de formule I est comprise entre 0,01 millimole et 0,1 millimole par m² de silice utilisée et par le fait qu'elles sont transparentes et incolores comme l'eau et stables dans le temps.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.
3. Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 25 à 35 % en poids de silice.
4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de la silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 50 nm.
5. Compositions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles peuvent être obtenues en mélangeant à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide dans lequel la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 5 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, ledit sol contenant la quantité de diacrylate de tripropylèneglycol désirée et de l'alcool isopropylique, puis en soumettant ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils.
6. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice acide contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité désirée de diacrylate de tripropylène glycol, et de l'alcool isopropylique, puis en ce que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sol aqueux de silice présente un pH de 1 à 3.
8. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour l'élaboration de revêtements transparents et incolores, protecteurs contre l'abrasion, obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement ou thermiquement. 5
9. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour l'élaboration de vernis anti-rayures transparents et incolores obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement ou thermiquement. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2763

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| Y | EP 0 317 858 A (HOECHST CELANESE CORP) 31 mai 1989 * page 5, ligne 38 - page 6, ligne 7 * * exemples 1,8 * * revendications 1,3,5 * | 1-9 | C08F222/10 C08F230/08 C09D4/00 |
| Y | US 5 232 964 A (EVANS CHANA W ET AL) 3 août 1993 * colonne 2, ligne 58 * * colonne 6, ligne 1 - ligne 2 * * colonne 6, ligne 57 - colonne 7, ligne 21 * * revendication 3 * | 1-9 | |
| A | EP 0 565 403 A (HOECHST FRANCE) 13 octobre 1993 * colonne 2, ligne 38 - colonne 3, ligne 1 * * exemples 1,2 * * revendications 1,4 * | 1,2,4-9 | |
| A | EP 0 607 710 A (HOECHST FRANCE) 27 juillet 1994 * colonne 1, ligne 54 - colonne 2, ligne 14 * * revendications 1,4,6 * | 1,2,4-9 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C08F C09D |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 26 mars 1999 | Examineur Bettels, B |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinents à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 150 (1.12.1994)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2763

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-03-1995

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0317858 A | 31-05-1989 | US 4822828 A | 18-04-1989 |
| | | CA 1314647 A | 16-03-1993 |
| | | DE 3871730 A | 09-07-1992 |
| | | DK 650788 A | 24-05-1989 |
| | | JP 7068705 A | 14-03-1995 |
| | | JP 1188509 A | 27-07-1989 |
| | | SE 8804218 A | 22-11-1988 |
| US 5232964 A | 03-08-1993 | AUCUN | |
| EP 0565403 A | 13-10-1993 | FR 2689876 A | 15-10-1993 |
| | | CA 2092244 A | 09-10-1993 |
| | | DE 69314374 D | 13-11-1997 |
| | | DE 69314374 T | 05-03-1998 |
| | | DK 565403 T | 27-10-1997 |
| EP 0607710 A | 27-07-1994 | CA 2087457 A | 19-07-1994 |
| | | FR 2684367 A | 04-06-1993 |
| | | JP 5246707 A | 24-09-1993 |

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82